

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

FIG. 2

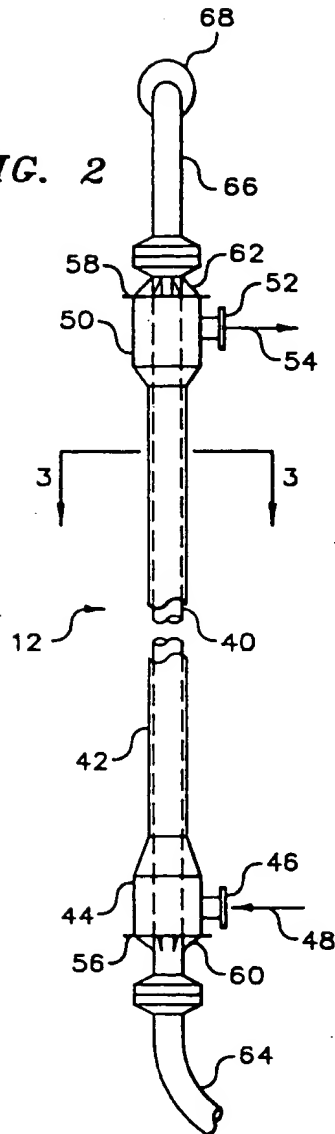
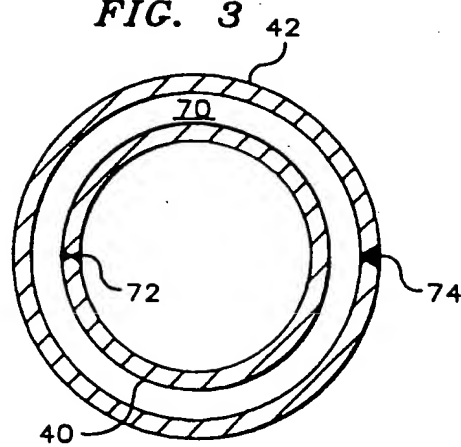
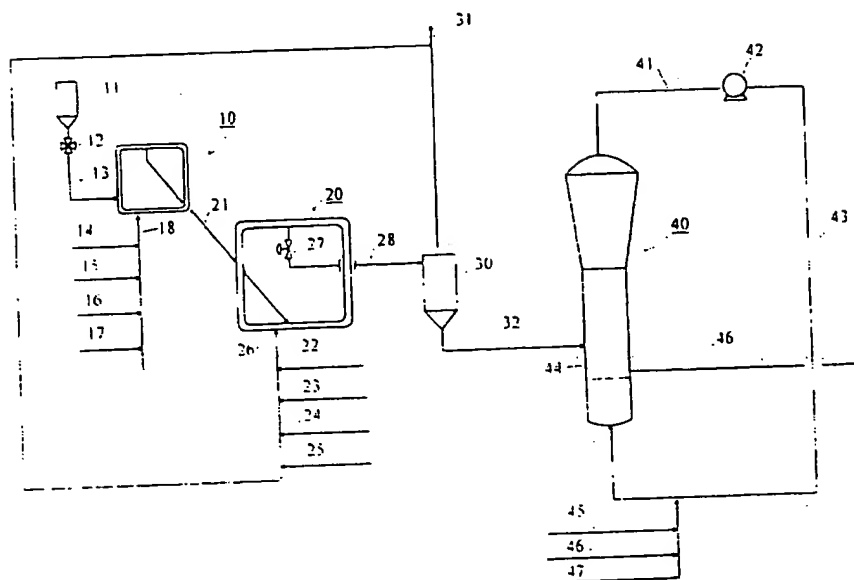


FIG. 3



Uppfinningen avser en process för framställning av polyetenkompositioner i närvaro av eten polymeriserande katalytssystem som uppstår av katalyt och samkatalyt i åtminstone en reaktionsekvens med flera steg, där i första steget eten och valbart väte och sammonomer polymeriseras i en loop-reaktor (10) i lågt kokande kolvätemedium i närvaro av katalyt och samkatalyt, varvid dröjtiden och reaktionstemperaturen är sådana, att andelen av i reaktorn bildande eten-polymer från slutprodukten är mellan 1-20 v-%, reaktionsblandningen från steget överflyttas till andra steget, där polymeriseringen fortsätts i en loop-reaktor genom att tillägga eten, väte och valbart inert kolväte, sammonomerer och samkatalyt, varvid dröjtiden är åtminstone 10 minuter, reaktionsblandningen avlägsnas från loop-reaktorn och åtminstone en väsentlig del av reaktionsmedium avlägsnas och polymeren överflyttas till tredje steget, där polymeriseringen slutförs i gasfasreaktor i närvaro av tilläggsseten och valbart väte, sammonomerer och samkatalyt.



## Prosessi polyeteenin valmistamiseksi

Keksintö koskee prosessia polyeteenin valmistamiseksi, jolla on parannetut fysikaaliset ominaisuudet. Erityisesti keksintö koskee jatkuvatoimista monivaiheprosessia multimodaalisen ja/tai leveän molekyylipainojakautuman omaavien polyeteenien valmistamiseksi, jotka soveltuvat lujien putkimateriaalien ja hyvän jännityssäröilykeston omaavien kaapelieristemateriaalien valmistamiseen, ulkonäöltään hyvien ja alhaisen geelimäärän omaavien filmilaatujen valmistamiseen sekä puhallettujen tuotteiden, kuten pullojen valmistamiseen.

10

Yleisesti polyeteenimateriaalien lujuusominaisuudet riippuvat molekyylipainosta. Mitä suurempi molekyylipaino, sitä korkeampia ovat elastisuus-, jäykkyys- ja virumaominaisuudet. Tietyissä käyttötarkoituksissa, kuten valmistettaessa kalvoja, pulloja, kaapelinpäällysteitä ja putkia ekstruusio- ja puhallusmenetelmillä, korkean molekyylipainon ja kapean molekyylipainojakautuman omaava polyeteeni ei ole tyydyttävää sen huonoista virtausominaisuuksista ja huonosta prosessoitavuudesta johtuen. Siksi on ehdotettu erilaisia tapoja leveän molekyylipainojakautuman omaavan polyeteenin valmistamiseksi.

Eräs tapa molekyylipainojakautuman leventämiseksi on sekoittaa alhaisen ja korkean molekyylipainon omaavia polyeteenijakeita joko mekaanisesti tai liuoksessa. Mekaanisella sekoituksella on kuitenkin vaikea saada aikaan riittävän homogeenista tuotetta ja liuossekoituksessa tarvitaan kalliita laitteistoja, joten nämä menetelmät ovat joko epätaloudellisia tai epätydyttäviä.

Molekyylipainojakautuman leventämistä on yritetty saada aikaan myös sopivien katalyyttien valinnalla. Tällä tavalla aikaansaatava molekyylipainojakautuman leventyminen on kuitenkin melko rajoitettua. Myös katalyyttien aktiivisuus pyrkii laskemaan nopeasti ja sen takia tuotteesta joudutaan poistamaan katalyyttijäämiä pesemällä, mikä tekee prosessista epätaloudellisen.

30

Molekyylipainojakautuman leventämiseksi tunnetaan myös erilaisia kaksivaiheprosesseja käyttäen erilaisia vetykonsentraatioita eri vaiheissa. Tämä voidaan saada aikaan joko polymeroimalla korkeassa vetykonsentraatiossa ensimmäisessä vaiheessa ja alhaisessa vetykonsentraatiossa toisessa vaiheessa, tai päinvastoin. Ensimmäisessä vaiheessa joudu-

taan poistamaan reagoimattomat kaasut ja vety ensimmäisen vaiheen jälkeen. Jälkimmäisessä tapauksessa tavanomaiset Ziegler-katalyytit pyrkivät menettämään aktiivisuuttaan polymeroinnin kuluessa ensimmäisessä vaiheessa. Polymeroitumisnopeus, joka on alussa korkea, alenee toisessa vaiheessa johtuen katalyytin alentuneesta aktiivisuudesta ja korkeasta vetypitoisuudesta. Sen seurauksena viipymäaika toisessa reaktorissa tulee paljon suuremmaksi kuin ensimmäisessä reaktorissa. Tämä merkitsee suurempaa reaktorikokoa toisessa vaiheessa ja koko prosessin vaikeampaa hallittavuutta.

Kaksivaiheprosesseissa voidaan tunnetusti käyttää erilaisia polymerointimenetelmiä. Tunnettuja kaksivaiheprosesseja ovat esimerkiksi nestefaasi-nestefaasiprosessit, kaasufaasi-kaasufaasiprosessit ja nestefaasi-kaasufaasiprosessit. Esilläoleva keksintö koskee sellaista monivaiheprosessia, jossa sovelletaan sekä nestefaasi-nestefaasipolymerointia että nestefaasi-kaasufaasipolymerointia. Esimerkkinä nestefaasi-nestefaasipolymeroinnista voidaan mainita esimerkiksi EP 580 930, jossa sovelletaan kahta peräkkäistä loop-reaktoria. Esimerkkeinä nestefaasi-kaasufaasipolymerointiprosesseista voidaan mainita referensseinä GB 1 532 231, US 4 368 291, US 4309 521, US 4 368 304 ja FI 86867. Viimeksimainittu julkaisu koskee spesifisesti prosessia, jossa valmistetaan bimodaalisen ja/tai leveän molekyylipainojakautuman omaavaa polyeteeniä loop-reaktorin ja kaasufaasireaktorin muodostamassa yhdistelmässä. Ensimmäisessä reaktiovaiheessa loop-reaktoriin syötetään eteeniä, katalyyttiä ja kokatalyyttiä sekä inerttiä alhaalla kiehuvaan hiilivetyä sekä edullisesti vetyä eteenin polymeroimiseksi viipymäajan reaktorissa ollessa ainakin 10 minuuttia, ainakin huomattava osa reaktioväliaineesta erotetaan ja polymeeri siirretään yhteen tai useampaan kaasufaasireaktoriin, missä polymerointi suoritetaan loppuun eteenin ja valinnaisesti vedyn ja komonomeerin läsnäollessa.

25

Esilläoleva keksintö koskee sellaista jatkuvatoimista monivaiheprosessia eteenin polymeroimiseksi, joka sisältää kolmen peräkkäisen polymerointireaktorin muodostaman sekvenssin. On tunnettua ja erilaisissa julkaisuissa ehdotettua käyttää kolmivaiheprosesseja, joissa voidaan soveltaa liuos-, suspensio- tai kaasufaasipolymerointia. Yleensä tällaiset julkaisut kuitenkin sisältävät sen opetuksen, että kaikissa vaiheissa käytetään samanlaista polymerointia tai että peräkkäiset polymerointivaiheet suoritetaan kaikki samassa reaktorissa. Esimerkkinä tällaisista julkaisuista voidaan mainita US-patentti 4 336 352, joka varsinaisesti

30

sesti koskee polyeteenikompositioita, jotka koostuvat kolmesta erilaisesta polyeteenistä. Julkaisussa esitetään kuitenkin myös mahdollisuus käyttää komposition valmistukseen erilaisia kolmivaiheprosesseja. Eräs esitetty vaihtoehto sisältää sekvenssin, jossa ensimmäisessä vaiheessa polymeroidaan polyeteeniä, jolla on hyvin korkea keskimääräinen molekyylipaino eli 400.000-6.000.000 ja tiheys 880-960 g/dm<sup>3</sup> ja tämän jakeen osuus lopputuotteesta on 1-10 p-%. Seuraavassa polymerointivaiheessa tuotetaan polyeteeniä, jonka molekyylipaino on 1000-100.000 ja tiheys 940-980 g/dm<sup>3</sup>. Kolmannessa polymerointivaiheessa tuotetaan polyeteeniä, jonka keskimääräinen molekyylipaino on 100.000-1.000.000 g/dm<sup>3</sup> ja tiheys välillä 900-970 g/dm<sup>3</sup>. Tässä julkaisussa ilmoitetaan, että polymerointi voidaan suorittaa käyttäen suspensiopolymerointia, liuospolymerointia tai kaasufaasipolymerointia, mutta ei sitä, että eri polymerointivaiheissa voitaisiin käyttää erilaista polymerointitapaa. Esimerkeissä on sovellettu suspensiopolymerointia.

Yleisesti voidaan todeta, että käytettäessä mitä tahansa monivaiheprosessia samalla joudutaan sitoutumaan enemmän tai vähemmän samantyyppisten tuotteiden valmistukseen. Tuoteominaisuuksiin vaikuttavat katalyyttien valinnan lisäksi reaktio-olosuhteet, jotka vaikuttavat katalyyttien aktiivisuusominaisuuksiin ja morfologiaominaisuuksiin sekä tuotejakeiden morfologiaominaisuuksiin. Reaktio-olosuhteiden valintaa taas rajoittaa olennaisesti valittu prosessikonfiguraatio ja siinä käytettävät reaktoryypit. Erityisesti on huomattava, että erityyppiset lopputuotteet, kuten puhallusvalutuotteet, kalvotuotteet ja putkituotteet vaativat usein erilaisia ominaisuuksia, joiden kaikkien aikaansaaminen tunnetun tekniikan mukaisilla prosesseilla on vaikeaa.

Siten esiintyy tarvetta sellaiselle monivaiheprosessille, jolla voidaan tuottaa multimodaalisen ja/tai leveän molekyylipainojakautuman omaavaa polyeteeniä hyvin laajaa tuotevalikoimaa varten.

Keksinnön mukaisesti on havaittu, että tunnetuissa kaksi- ja useampivaiheisissa polyeteenin polymerointiprosesseissa esiintyvät haittapuolet ja puutteellisuudet pyrittäessä valmistamaan multimodaalisen ja/tai leveän molekyylipainojakautuman omaavaa polyeteeniä hyvin laajaa tuotevalikoimaa varten voidaan välttää käyttämällä tietynlaista kolmen peräkkäisen reaktorin yhdistelmää, joissa kussakin suoritetaan eteenin polymerointi tietyissä olosuhteissa.

Siten keksintö koskee jatkuvatoimista prosessia polyeteenikompositioiden valmistamiseksi eteeniä polymeroivan katalyytistä ja kokatalyytistä muodostuvan katalyyttijärjestelmän läsnäollessa monivaiheisessa reaktiosekvenssissä, joka muodostuu peräkkäisistä nestefaasi- ja kaasufaasipolymeroinneista. Keksinnön mukainen prosessi käsittää ainakin yhden reaktiosekvenssin, jossa ensimmäisessä vaiheessa eteeniä ja valinnaisesti vetyä ja komonomeeriä polymeroidaan loop-reaktorissa alhaalla kiehuvaan hiilivetyväliaineeseen eteeniä polymeroivan katalyytin ja kokatalyytin läsnäollessa viipymääjan ja reaktiolämpötilan ollessa sellaiset, että reaktorissa muodostuvan eteenipolymeerin osuus prosessin lopputuotteesta on välillä 1-20 p-%, vaiheesta poistuvaa reaktioseosta siirretään toiseen vaiheeseen, jossa polymerointia jatketaan loop-reaktorissa lisäämällä eteeniä, vetyä sekä valinnaisesti inerttiä hiilivetyä, komonomeerejä ja kokatalyyttiä viipymääjan ollessa ainakin 10 minuuttia, reaktioseosta poistetaan loop-reaktorista ja ainakin oleellinen osa reaktioväliaineesta poistetaan ja polymeeri siirretään kolmanteen vaiheeseen, jossa polymerointi suoritetaan loppuun kaasufaasireaktorissa lisätyn eteenin ja valinnaisesti vedyn, komonomeerien ja kokatalyytin läsnäollessa.

Siten keksinnön mukainen prosessi voidaan erään näkökannan mukaisesti katsoa sisältävän kolmivaihesekvenssin, joka muodostuu peräkkäisistä loop-reaktorista, loop-reaktorista ja kaasufaasireaktorista, joissa jokaisessa toimitaan tietyissä olosuhteissa. Tällaista kolmivaihesekvenssiä ja sen avulla aikaansaattavia etuja ei ole kuvattu missään aikaisemmassa alan julkaisussa.

Keksinnön mukainen prosessi voidaan erään toisen näkökannan mukaisesti katsoa sisältävän kaksivaiheprosessin, joka muodostuu loop-reaktorista ja sitä seuraavasta yhdestä tai useammasta kaasufaasireaktorista, jolloin loop-reaktorin syöttö käsittää tavanomaisten inertin hiilivedyn, monomeerien ja vedyn lisäksi myös eteenipolymeeriä, joka on tuotettu erillisessä loop-reaktorissa tietyissä olosuhteissa ja tietyllä tavalla. Keksinnön mukaisesti on havaittu, että tämän prosessin operointia sekä syntyvän polymeerin ominaisuuksia voidaan edelleen parantaa, kun loop-reaktoriin syötetään lisäksi polymeeriä, joka on polymeroitu erillisessä loop-reaktorissa tietyissä olosuhteissa.

Keksinnön mukaisella prosessilla saavutetaan lukuisia etuja. Ensinnäkin prosessi aikaansaa suuren joustavuuden valmistaa molekyyliarakenteeltaan erilaisia polymeerejä ja keinon

mukauttaa tuotteet täyttämään eri käyttötarkoitusten asettamat vaatimukset. Prosessin avulla voidaan optimoida katalyytin aktiivisuusprofiilit eri reaktiovaiheissa. Edelleen prosessin avulla voidaan optimoida sekä kaasufaasireaktoriin syötettävän tuotteen että lopputuotteen morfologiaominaisuudet. Loop-reaktorin käyttö mahdollistaa hyvän lämmön-

5 siirto- ja sekoitustehon ansiosta suuret tuotantonopeudet lyhyellä viipymäajalla, mutta viipymäaikajakautuma on leveä. Tästä on normaalisti seurauksena se, että osa katalyytistä pääsee lähes reagoimattomana kaasufaasireaktoriin, jossa se reagoi erittäin suuren molekyyllipainon tuotteeksi, jolloin tuloksena on ongelmia esimerkiksi korkeina geelipitoisuuksina. Keksinnön mukaisessa prosessissa polymeeripartikkelien viipymäaikajakautumassa

10 sa aikaansaadaan huomattava kavennus, mikä johtaa homogeenisempiin lopputuotteisiin, koska polymeeripartikkelit reagoivat prosessin eri vaiheissa keskenään entistä enemmän samalla tavalla. Edelleen kaasufaasireaktoria edeltävässä loop-reaktorissa voidaan käyttämällä suuria vetypitoisuuksia valmistaa erittäin korkean sulaindeksin omaavaa polymeerijäetta, mistä tunnetuissa prosesseissa normaalisti seuraa korkeasta vetypitoisuudesta

15 johtuvia loop-reaktorin operointiongelmia, hienojakeiden määrän huomattavaa kasvua ja edelleen ongelmia kaasufaasireaktorin operoinnissa ja tuotteenkäsittelysysteemeissä sekä huononnuksia lopputuotteen ominaisuuksissa. Keksinnön mukaisessa prosessissa toisen polymerointivaiheen loop-reaktoriin syötetään kuitenkin suhteellisen korkean molekyyllipainon omaavaa polymeerijäetta, joka aikaansaa sen, että toisen vaiheen loop-reaktorissa

20 hienojakeiden määrä ei oleellisesti kasva huolimatta siitä, että tässä vaiheessa tuotetaan korkean sulaindeksin ja alhaisen molekyyllipainon omaavaa jäetta. Prosessin optimaalisen toiminnan kannalta on oleellista, että ensimmäisen vaiheen reaktori on nimenomaan loop-reaktori ja että volyymiltään pienenin tuoteaje tuotetaan ensimmäisessä reaktiovaiheessa. Näitä ja muita prosessilla saavutettavia etuja kuvataan jäljempänä prosessin yksityiskohtaisen selostuksen yhteydessä.

25

Keksinnön mukaisen prosessin ensimmäisenä vaiheena on siten loop-reaktoripolymerointi, jossa eteeniä polymeroidaan alhaalla kiehuvasa hiilivetyväliaineessa eteeniä polymeroivan katalyyttisysteemin läsnäollessa. Tälle vaiheelle on tunnusomaista se, että reaktio-olosuhteet

30 valitaan tietyllä tavalla tiettyjen tuoteominaisuuksien saavuttamiseksi ja että reaktiosuspensio kokonaisuudessaan syötetään toisen polymerointivaiheen loop-reaktoriin ilman väliaineen ja monomeerien tai vedyn erotusta.



Siten reaktio-olosuhteet, erityisesti lämpötila- ja paineolosuhteet, viipymäaika ja valinnaisesti syötettävän vedyn määrä valitaan siten, että ensimmäisen vaiheen reaktorissa syntyvän tuotteen määrä on määrättyissä rajoissa ja että tuotteella on tietyt ominaisuudet.

- 5 Oleellista tälle vaiheelle on ensiksikin se, että polymeeriä tuotetaan suhteellisen vähäinen määrä, eli 1-20 p-%, edullisesti 5-15 p-% prosessin lopputuotteen määrästä. Tällä aikaan-  
saadaan toisen vaiheen loop-reaktoripolymeroinnille suotuisat olosuhteet ja lisäksi reaktiojärjestyksestä johtuen tarvittava reaktorikoko voi olla oleellisesti pienempi kuin jäljempänä seuraavassa loop-polymeroinnissa. Lisäksi on oleellista, että ensimmäisen  
10 vaiheen reaktori on nimenomaan loop-reaktori, jolloin tuotteensiirto seuraavaan loop-reaktoriin voidaan suorittaa vain paine-eroon perustuen eikä tarvita mitään tuotteensiirtojärjestelmiä kuten esimerkiksi siinä tapauksessa, että ensimmäisenä reaktorina käytettäisiin kaasufaasireaktoria.
- 15 Toiseksi on oleellista, että ensimmäisen vaiheen loop-reaktorissa tuotettavan polymeerijakeen sulaindeksi on oleellisesti pienempi kuin seuraavassa loop-reaktorissa syntyvän tuotteen sulaindeksi. Tämä saadaan aikaan sinänsä tunnetulla tavalla rajoittamalla loop-reaktoriin syötettävän vedyn määrää, mikäli sitä käytetään. Tämä on erityisen edullista siinä tapauksessa, että prosessin toisen vaiheen loop-reaktorissa käytetään erittäin korkeita  
20 vetytipoisuuksia, minkä esimerkiksi suomalaisen patentin FI86867 mukainen prosessi mahdollistaa, jolloin siten tuotetaan erittäin korkean sulaindeksin ja alhaisen molkyylipainon omaavaa tuotetta. Tällainen polymeeri on suhteellisen haurasta ja siitä johtuen toisen polymerointivaiheen loop-reaktorissa voi syntyä haluttua korkeampi määrä hienojakeita, jotka vaikuttavat haitallisesti kaasufaasireaktorin operointiin ja tuotteenkäsittelyjärjestelmän  
25 toimivuuteen.

Keksinnön mukaisessa prosessissa nämä haitat eliminoidaan siis siten, että ensimmäisessä loop-reaktorissa tuotetaan polymeeriä, jonka sulaindeksi on alhaisempi kuin jälkimmäisessä loop-reaktorissa tuotettavan polymeerin sulaindeksi. Tällainen polymeeri pysyy paremmin  
30 koossa ja tuottaa vähemmän hienojakeita ja syötettäessä tätä polymeeriä jälkimmäiseen loop-reaktoriin polymeroituminen jatkuu ilman että hienojakeiden määrä kasvaa myöhempien prosessivaiheiden kannalta liian suureksi.

Siten ensimmäisessä reaktio-olosuhteet valitaan siten, että tuotettavan polymeerin sulaindeksi  $MFR_2$  on välillä 0,01-50, edullisesti välillä 0,05-10. Tämä voidaan ilmaista myös siten, että syntyvän polymeerin moolimassan on oltava tietyissä rajoissa. Keksinnön mukaisessa ensimmäisessä loop-reaktorissa syntyvän polymeerin molekyylipaino on  
5 vähintään 25 % lopputuotteen molekyylipainosta, mutta enintään 5 kertaa suurempi kuin lopputuotteen molekyylipaino. Edullisesti ensimmäisen vaiheen loop-reaktorissa tuotetaan polymeeriä, jonka molekyylipaino on välillä 150.000-600.000 ja tiheys välillä 920-975  $g/d^3$ , edullisesti suurempi kuin 940  $g/dm^3$ .

- 10 Ensimmäisen vaiheen loop-reaktorissa voidaan kuitenkin valmistaa myös eteenikopolymeeriä, johon on polymeroinnissa lisätty komonomeerinä pienehkö määrä  $C_4-C_8$  alfaolefiinia komponentin tiheyden saattamiseksi alueelle 920-950  $kg/m^3$ , edullisesti alueelle 920-945  $kg/m^3$ . Tällainen kopolymeeri lisättynä toisen vaiheen loop-reaktorin ja kolmannen vaiheen kaasufaasireaktorin muodostamaan osavaiheeseen vaikuttaa edullisesti lopputuotteen ko-  
15 monomeerijakautumaan ja molekyylipainojakautumaan, jolloin lopputuotteen jännityssäröilyominaisuudet paranevat oleellisesti. Tällainen lopputuote soveltuu siten erinomaisesti esimerkiksi putkituotteiden valmistukseen.

- Kopolymeerin muodostamisessa käytettävä komonomeeri voi olla mikä tahansa  $C_4-C_8$   
20 alfaolefiini tai niiden seokset. Siten ko. komonomeeri voidaan valita esimerkiksi ryhmästä 1-buteeni, 1-hekseeni, 4-metyyli-1-penteeni, 1-okteeni tai niiden seokset. Komonomeerin määrä kopolymeerissä voidaan valita väliltä 0,5-10 p-%.

- Reaktiopaine ensimmäisen vaiheen loop-reaktorissa valitaan edullisesti suuremmaksi kuin  
25 jälkimmäisessä loop-reaktorissa. Tällöin tuotteen siirto loop-reaktorista on mahdollisimman helppoa, koska reaktioseos kokonaisuudessaan siirretään jälkimmäiseen loop-reaktoriin korkeammasta paineesta alempaan paineeseen. Siten reaktoripaine voidaan valita suhteellisen laajoissa rajoissa, esimerkiksi väliltä 40-90 bar, edullisesti väliltä 50-70 bar, edellyttäen kuitenkin, että paine on korkeampi kuin seuraavassa loop-reaktorissa. Tuotteen siirto  
30 seuraavaan loop-reaktoriin voi tapahtua joko jaksottain tai jatkuvasti.

Myös reaktiolämpötila voidaan valita suhteellisen laajoissa rajoissa ottaen kuitenkin huomioon edellä esitetyt tuotteen ominaisuuksiin ja tuotemäärään liittyvät rajoitukset.

Loop-reaktorissa käytetään edullisesti alhaisempia lämpötiloja kuin toisen vaiheen loop-reaktorissa, jotta katalyytin aktiivisuus pystytään pitämään halutussa, riittävän alhaisessa arvossa. Reaktiolämpötila ensimmäisessä loop-reaktorissa voidaan siten valita väliltä 20-100 °C, edullisesti väliltä 40-80 °C. Polymeerin viipymäaika reaktorissa voidaan valita  
5 väliltä 10 minuuttia ja 2 tuntia, edullisesti välillä 0,5 h - 1 tuntia.

Ensimmäisen vaiheen loop-reaktorissa voidaan käyttää katalyyttinä mitä tahansa eteenipolymeerien valmistukseen sopivaa katalyyttiä. Sellaisia ovat mm. Ziegler-katalyytit, jotka sisältävät siirtymämetallia Periodisen alkuainetaulukon ryhmistä IV, V tai VI yhdessä  
10 kokatalyyttien, tavallisesti alkyylialumiiniyhdisteiden kanssa. Suositeltava siirtymämetalli on titaani ja katalyytit voivat olla tuettuja, eli epäorgaanisella kantajalla kuten silika, alumina tai silika-alumina. Katalyytteinä voidaan käyttää myös uudentyyppisiä metalloseenikatalyyttejä yhdessä kokatalyyttien kanssa tai ilman niitä.

15 Edelleen on suositeltavaa, että koko prosessissa käytettävä katalyyttimäärä syötetään ensimmäisen polymerointivaiheen loop-reaktoriin, jolloin toisen polymerointivaiheen loop-reaktoriin ja sitä seuraavaan kaasufaasireaktoriin ei syötetä lisäkatalyyttiä. Sensijaan kokatalyyttiä voidaan syöttää joko pelkästään edeltävään loop-reaktoriin tai myös jälkimäisiin reaktoreihin ja eri reaktoreihin syötettävien kokatalyyttien ei tarvitse olla samoja.  
20 Katalyytti ja kokatalyytti voidaan syöttää loop-reaktoriin joko erikseen tai yhdistettynä.

Loop-reaktoriin syötetään polymerointiväliaineeksi alhaalla kiehuva inerttiä hiilivetyä. Esimerkkejä sopivista hiilivedyistä ovat alifaattiset hiilivedyt kuten propaani, butaani, pentaani ja heksaani. Edullisia hiilivetyjä ovat erikoisesti propaani ja isobutaani. On  
25 mahdollista käyttää myös yhden tai useamman edellä esitetyn hiilivedyn seosta. Loop-reaktorissa syntyvän polymeerin suspensiota inertissä hiilivedyssä syötetään ilman inerttien komponenttien ja monomeerien erotusta jaksottain tai jatkuvasti suoraan jälkimmäiseen loop-reaktoriin, joka toimii alemmassa paineessa kuin edeltävä loop-reaktori. Joissakin tapauksissa voi olla edullista, että ennen syöttämistä toisen vaiheen loop-reaktoriin ainakin  
30 osa reaktioväliaineesta, kuten mahdollisesti käytettävää vetyä tai komonomeeriä poistetaan ennen syöttämistä toisen vaiheen loop-reaktoriin.

Keksinnön mukaisen prosessin toinen ja kolmas vaihe yhdessä muodostavat osavaiheen,

joka koostuu loop-reaktorista ja sitä seuraavasta yhdestä tai useammasta kaasufaasireaktorista suomalaisen patentin FI86867 mukaisesti. Tässä osavaiheessa valmistetaan edullisesti bimodaalista ja/tai molekyylipainojakautumaltaan leveää eteenipolymeeriä siten, että loop-reaktorissa tuotetaan molekyylipainoltaan alhaista eteenipolymeeriä ja  
5 kaasufaasireaktorissa tai -reaktoreissa tuotetaan korkean molekyylipainon omaavaa polymeeriä.

Siten toisen vaiheen loop-reaktoriin syötetään ensimmäisestä loop-reaktorista tuleva reaktioseos, joka sisältää aktiivista katalyyttiä ja kokatalyyttiä sisältävää polymeeriä, inerttiä  
10 väliainetta, monomeeriä ja valinnaisesti vetyä. Lisäksi tähän reaktoriin syötetään tuoretta monomeeriä, vetyä, valinnaista komonomeeriä ja valinnaista kokatalyyttiä. Loop-reaktori voi olla tavanomaista rakennetta, johon sisältyvät elimet eri syöttökomponenttien syöttämiseksi reaktoriin, elimet polymeeri-hiilivetyksuspension kierrättämiseksi reaktorin läpi, lämmönsiirtoelimet polymerointilämmön poistamiseksi ja elimet polymeerisuspension  
15 poistamiseksi reaktorista ja syöttämiseksi jäljempänä olevaan kaasufaasireaktoriin.

Polymerointiväliaineena käytetään edullisesti samaa inerttiä hiilivetyä kuin ensimmäisen vaiheen loop-reaktorissa, mutta ei välttämättä. Erittäin sopivia väliaineita ovat mm. propaani ja butaani, erikoisesti propaani.

20 Reaktioseosta, jonka muodostaa ensimmäisen vaiheen loop-reaktorista peräisin oleva reaktioseos yhdessä lisätyn tuoremonomeerin, vedyn, valinnaisen komonomeerin ja kokatalyytin kanssa, kierrätetään jatkuvasti reaktorin läpi, jolloin muodostuu lisää partikkelimuodossa olevaa polyeteenin suspensiota hiilivetyväliaineessa. Loop-reaktorin  
25 olosuhteet valitaan siten, että vähintään 20 p-%, mutta mieluummin 40-90 p-% kokonaistuotannosta polymeroidaan tässä loop-reaktorissa. Lämpötila voidaan valita väliltä 75-110 °C, edullisesti väliltä 85-100 °C. Reaktoripaine voidaan valita väliltä 40-90 bar, edullisesti väliltä 50-65 bar edellyttäen kuitenkin, että reaktoripaine on alhaisempi kuin edeltävän loop-reaktorin paine. Viipymäajan tulee olla vähintään 10 minuuttia, mutta edullisesti  
30 kuitenkin välillä 1-2 tuntia. Vedyn moolisuhde eteeniin valitaan riippuen halutun loppu-tuotteen laadusta, mutta bimodaalisten tai trimodaalisten polyeteenien valmistuksessa se tulee olemaan välillä 0,1-1.

Erityisiä etuja saavutetaan, kuten suomalaisessa patentissa FI86867 on esitetty, jos inerttinä hiilivetyaineena käytetään propaania ja reaktio suoritetaan olosuhteissa, joissa lämpötila ja paine ovat yläpuolella sen reaktioseoksen vastaavien kriittisten pisteiden, jonka muodostavat eteeni, propaani, vety ja mahdollinen komonomeeri, mutta lämpötila on kuitenkin alhaisempi kuin muodostuvan polymeerin sulamispiste. Siten lämpötila loop-reaktorissa on edullisesti välillä 95-110 °C ja paine välillä 60-90 bar.

Käyttämällä ylikriittistä propaanifaasia on mahdollista käyttää korkeampia vetykonsentraatioita kuin alikriittisissä olosuhteissa olisi mahdollista. Tuotteen liukeneminen on vähäisempää ja hiilivedyn (propaani) ja vedyn erottaminen flash-tekniikalla on helpompaa. Lisäksi vaikka käytettäisiin erittäin korkeita vetykonsentraatioita tässä loop-reaktorissa syntyvien hienojakeiden määrä on alhaisempaa, koska reaktorissa jatketaan ensimmäisessä loop-reaktorissa valmistetun ja paremman koossapysyvyyden omaavan tuotteen polymerointia.

Tässä loop-reaktorissa tuotetaan alhaisen molekyylipainon jaetta, jolla on edullisesti molekyylipaino välillä 5000-50000, molekyylipainojakautuma  $M_w/M_n$  on välillä 2,5-9 ja sulaindeksi  $MFR_2$  on välillä 10-2000 g/10 min. Mieluiten tällä komponentilla on suhteellisen korkea tiheys, edullisesti 950-980 kg/m<sup>3</sup> ja korkea sulaindeksi  $MFR_2$ , edullisesti 150-1500. Erityisesti käytettäessä tässä loop-reaktorissa inerttinä hiilivetyinä propaania ja suorittamalla polymerointi ylikriittisissä olosuhteissa, loop-reaktorissa voidaan tuottaa erittäin korkean sulaindeksin omaavaa tuotetta. Keksinnön mukaisen prosessin edeltävän loop-polymerointivaiheen ansiosta sulaindeksi voidaan nostaa erittäin korkealle ilman edellä mainittuja reaktorin operointiongelmia ja lopputuotteessa esiintyviä morfologiahaittoja. Tuotteen osuus kaasufaasireaktorista tai viimeisestä kaasufaasireaktorista poistuvasta lopputuotteesta on edullisesti 40-80 %.

Reaktioseosta poistetaan joko jatkuvasti tai jaksottain tavanomaisella tavalla tästä loop-reaktorista. Inertti hiilivetyseos, ylimääräinen monomeeri ja vety poistetaan polymeeripartikkeleista tavanomaisella esimerkiksi flash-tekniikalla ja ne voidaan kierrättää takaisin joko samaan loop-reaktoriin tai edeltävään loop-reaktoriin.

Konsentroidu polymeeriseos syötetään siten kaasufaasireaktoriin. Tämä reaktori voi olla

- tavanomainen leijupetireaktori, vaikka muunkin tyyppisiä kaasufaasireaktoreita voidaan käyttää. Leijupetireaktorissa peti käsittää muodostuneita ja kasvavia polymeerihiuksia samoin kuin polymeerijakeen mukana tullutta vielä aktiivista katalyyttiä. Peti pidetään fluidisoidussa tilassa johtamalla kaasumaisia komponentteja, esimerkiksi eteeniä sellaisella virtausnopeudella, joka saa hiukkaset toimimaan fluidina. Fluidisointikaasu voi sisältää myös inerttejä kantokaasuja, kuten typpeä, sekä haluttaessa vetyä modifiointiaineena.

- Käytettävä kaasufaasireaktori voi toimia lämpötila-alueella 60-115 °C, edullisesti 70-115 °C ja reaktoripaine välillä 10-25 bar eteenin osapaineen ollessa välillä 2-20 bar. Vedyn moolisuhde eteeniin on edullisesti alhaisempi kuin loop-reaktorissa, eli esimerkiksi välillä 0-10 mol-%.

- Kaasufaasireaktorista poistuva tuote sisältää siten ensimmäisen ja toisen vaiheen loop-reaktoreista tulevat jakeet sekä kaasufaasireaktorissa syntyvän jakeen, jonka laskennallinen molekyylipaino  $M_w$  on välillä 300.000-900.000 ja molekyylipainojakautuma on välillä 4,5-12. Tämän jakeen osuus koko lopputuotteesta on edullisesti 59-40 p-%. Laskennallinen molekyylipaino saadaan esimerkiksi laskemalla geelipermeaatiokromatografialla mitatuista loop-reaktoreissa tuotettujen jakeiden sekä lopputuotteen molekyylipainojakatumista.

- Keksinnön mukainen prosessi ei ole rajoitettu pelkästään sellaiseen suoritusmuotoon, jossa kaasufaasireaktoreita on edelläkuvatulla tavalla ainoastaan yksi. Kaasufaasireaktoreita voi olla peräkkäin kaksi tai useampia, milloin tämä tuotteen ominaisuuksien tai prosessin säätelyn kannalta katsotaan tarpeelliseksi.

- Keksinnön mukaista prosessia kuvataan lähemmin seuraavassa viittaamalla oheiseen kuvioon, joka esittää keksinnön mukaisen prosessin periaatteellista virtauskaaviota. Ensimmäisen polymerointivaiheen loop-reaktoria on merkitty viitenumerolla 10. Katalyyttiä syötetään katalyyttisäiliöstä 11 katalyyttisyöttimen 12 avulla katalyytin siirtolinjan 13 kautta loop-reaktoriin 10. Eteeniä linjasta 14, alhaalla kiehuva inerttiä hiilivetyväliainetta linjasta 15, valinnaisesti vetyä linjasta 16 ja valinnaista komonomeeriä linjasta 17 syötetään loop-reaktoriin 10 linjan 18 kautta. Kokatalyyttiä voidaan syöttää joko linjan 13 kautta yhdessä katalyytin kanssa tai erikseen esimerkiksi linjan 18 kautta. Loop-reaktorissa 10 reaktioseosta kierrätetään sopivilla kierrätyselimillä (ei esitetty) ja samalla polymeroitu-

mislämpöä poistetaan jäähdyttämällä reaktoria tai reaktioseosta jäähdytysjärjestelmän (ei esitetty) avulla.

5 Loop-reaktorista 10 polymeeri-hiilivetyseosta poistetaan edullisesti suoraan toisen polymerointivaiheen loop-reaktoriin 20 linjan 21 kautta tai vaihtoehtoisesti jaksottain toimivan venttiilin (ei esitetty) avulla. Loop-reaktorissa 20 polymerointia jatketaan lisäämällä laimenninta linjasta 22, eteeniä linjasta 23, vetyä linjasta 24 ja valinnaista komonomeeriä linjasta 25 linjan 26 kautta. Loop-reaktoriin 20 voidaan lisätä myös valinnaista kokatalyyttiä tavanomaisella tavalla (ei esitetty).

10

Loop-reaktorista 20 polymeeri-hiilivetyseos syötetään yhden tai useamman poistoventtiilin 27 ja tuotteen siirtolinjan 28 kautta flash-erottimeen 30. Polymeerihiukkasista poistetut hiilivetyväliaine, jäljellä oleva monomeeri ja vety poistetaan flash-erottimesta 30 joko laimentimen talteenottoyksikköön (ei esitetty) linjan 31 kautta tai takaisin loop-reaktoriin 15 20 linjan 26 kautta. Polymeeripartikkelit siirretään flash-erottimesta 30 siirtolinjan 32 kautta kaasufaasireaktoriin 40.

Kaasufaasireaktorin 40 alaosassa on polymeeripartikkelien muodostama peti, joka pidetään leijutilassa tavanomaisella tavalla kierrättämällä reaktorin 40 huipusta poistuvia kaasuja 20 kompressorin 42 ja lämmönvaihtimen (ei esitetty) läpi linjan 43 kautta reaktorin 40 alaosaan tavanomaisella tavalla. Reaktori 40 on edullisesti, mutta ei välttämättä, varustettu sekoittimella (ei esitetty). Reaktorin 40 alaosaan voidaan sinänsä tunnetulla tavalla johtaa eteeniä linjasta 45, valinnaista komonomeeriä linjasta 46 ja vetyä linjasta 47. Tuotetta poistetaan reaktorista 40 jatkuvasti tai jaksottain siirtolinjan 46 kautta tuotteen talteenot- 25 tosynteesiin (ei esitetty).

## Patenttivaatimukset:

1. Prosessi polyeteenikompositioiden valmistamiseksi eteeniä polymeroivan katalyytistä ja  
5 kokatalyytistä muodostuvan katalyyttijärjestelmän läsnäollessa monivaiheisessa reaktio-  
tiosekvenssissä, joka muodostuu peräkkäisistä nestefaasi- ja kaasufaasipolymeroinneista,  
tunnettu siitä, että prosessi käsittää ainakin yhden jatkuvatoimisen reaktiosekvenssin,  
jossa ensimmäisessä vaiheessa eteeniä ja valinnaisesti vetyä ja komonomeeriä polymeroi-  
daan loop-reaktorissa (10) alhaalla kiehuvaan hiilivetyväliaineeseen eteeniä polymeroivan  
10 katalyytin ja kokatalyytin läsnäollessa viipymääjan ja reaktiolämpötilan ollessa sellaiset,  
että reaktorissa (10) muodostuvan eteenipolymeerin osuus prosessin lopputuotteesta on  
välillä 1-20 p-%, vaiheesta poistuvaa reaktioseosta siirretään toiseen vaiheeseen, jossa  
polymerointia jatketaan loop-reaktorissa (20) lisäämällä eteeniä, vetyä sekä valinnaisesti  
inertiä hiilivetyä, komonomeerejä ja kokatalyyttiä viipymääjan ollessa ainakin 10  
15 minuuttia, reaktioseosta poistetaan loop-reaktorista (20) ja ainakin oleellinen osa reaktiovä-  
liaineesta poistetaan ja polymeeri siirretään kolmanteen vaiheeseen, jossa polymerointi  
suoritetaan loppuun kaasufaasireaktorissa (40) lisätyn eteenin ja valinnaisesti vedyn, ko-  
monomeerien ja kokatalyytin läsnäollessa.
- 20 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen prosessi, tunnettu siitä, että katalyyttiä syötetään  
ainoastaan mainittuun ensimmäiseen polymerointivaiheeseen ja että kokatalyyttiä syötetään  
mainittuun ensimmäiseen polymerointivaiheeseen ja valinnaisesti toisen ja/tai kolmannen  
vaiheen loop-reaktoriin (20) ja/tai kaasufaasireaktoriin (40).
- 25 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen prosessi, tunnettu siitä, että mainitussa ensim-  
mäisen polymerointivaiheen loop-reaktorissa (10) tuotetun polymeerin sulaindeksi on  
alhaisempi kuin jälkimmäisen vaiheen loop-reaktorissa (20) tuotetun polymeerin sulaindek-  
si.
- 30 4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen prosessi, tunnettu siitä, että ensimmäisessä polyme-  
rintivaiheessa polymerointiolosuhteet on valittu siten, että syntyvän eteenipolymeerin  
sulaindeksi  $MFR_2$  on välillä 0,01-50 ja toisessa polymerointivaiheessa olosuhteet on valittu  
siten, että syntyvän eteenipolymeerijakeen sulaindeksi  $MFR_2$  on välillä 10-2000.



5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen prosessi, tunnettu siitä, että mainitussa ensimmäisessä polymerointivaiheessa tuotetun eteenipolymeerin molekyyllipainon suhde mainitusta kolmannelle polymerointivaiheesta poistuvan lopputuotteen molekyyllipainoon on välillä 0,25-5.

5

6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen prosessi, tunnettu siitä, että reaktiolämpötila mainitun ensimmäisen polymerointivaiheen loop-reaktorissa (10) on välillä 20-100 °C, edullisesti välillä 40-80 °C ja viipymäaika välillä 10 minuuttia - 2 tuntia.

10 7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen prosessi, tunnettu siitä, että loop-reaktorissa käytetään inerttinä hiilivetynä propaania ja että mainitussa toisen polymerointivaiheen loop-reaktorissa (20) reaktoripaine ja reaktiolämpötila on valittu siten, että inertin hiilivedyn, monomeerin ja vedyn muodostama reaktiofluidi on ylikriittisessä tilassa.

15 8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen prosessi, tunnettu siitä, että ensimmäisen polymerointivaiheen loop-reaktorissa (10) tuotetaan eteenipolymeeriä, jonka molekyyllipaino on välillä 150.000-600.000 ja tiheys välillä 940-970 g/dm<sup>3</sup>, ja että toisen polymerointivaiheen loop-reaktorissa (20) tuotetaan eteenipolymeeriä, jonka molekyyllipaino on välillä 5000-50.000 ja tiheys välillä 950-980 g/dm<sup>3</sup>.

20

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen prosessi, tunnettu siitä, että ensimmäisen polymerointivaiheen loop-reaktorissa tuotetaan eteenipolymeeriä, jonka molekyyllipaino on pienempi kuin 400.000.

25 10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen 1-7 mukainen prosessi, tunnettu siitä, että ensimmäisessä polymerointivaiheessa loop-reaktoriin (10) syötetään komonomeerinä C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> alfaolefiinia sellainen määrä, että reaktorissa (10) syntyvän tuotteen tiheys on alueella 910-950 g/dm<sup>3</sup>.

30 11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen prosessi, tunnettu siitä, että komonomeeri on valittu ryhmästä 1-buteeni, 1-hekseeni, 4-metyyli-1-penteeni, 1-okteeni tai niiden seokset.

12. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen prosessi, tunnettu siitä, että kolman-

nen polymerointivaiheen kaasufaasireaktoriin (40) syötetään komonomeerinä  $C_4-C_8$  alfaolefiinia.

## Patentkrav:

1. Process för framställning av polyetenkompositioner i närvaro av eten polymeriserande katalysystem som uppstår av katalyt och samkatalyt i en reaktionsekvens med flera steg,  
5 som består av successiva vätskefas- och gasfaspolymerisationer, **kännetecknad därav**, att processen omfattar åtminstone en kontinuerlig reaktionsekvens, där i första steget eten och valbart väte och sammomomer polymeriseras i en loop-reaktor (10) i lågt kokande kolvätemedium i närvaro av katalyt och samkatalyt som polymeriserar eten, varvid dröjtiden och reaktionstemperaturen är sådana, att andelen av i reaktorn (10) bildande eten-  
10 polymer från slutprodukten är mellan 1-20 v-%, reaktionsblandning från steget överflyttas till andra steget, där polymeriseringen fortsätts i en loop-reaktor (20) genom att tillägga eten, väte och valbart inert kolväte, sammonomerer och samkatalyt, varvid dröjtiden är åtminstone 10 minuter, reaktionsblandning avlägsnas från loop-reaktorn (20) och åtminstone en väsentlig del av reaktionsmedium avlägsnas och polymeren överflyttas till tredje steget,  
15 där polymeriseringen slutförs i en gasfasreaktor (40) i närvaro av tilläggseten och valbart väte, sammonomerer och samkatalyt.
2. Process enligt patentkrav 1, **kännetecknad därav**, att katalyt inmatas bara till nämnda första polymeriseringssteget och att samkatalyt inmatas till nämnda första polymeriseringssteget och valbart till andra och/eller tredje stegets loop-reaktor (20) och/eller gasfasreaktor (40).  
20
3. Process enligt patentkrav 1 eller 2, **kännetecknad därav**, att polymeren producerad i det nämnda första polymeriseringsstegets loop-reaktor (10) har smältindex, som är lägre  
25 än smältindex av polymeren producerad i det senare stegets loop-reaktor (20).
4. Process enligt patentkrav 3, **kännetecknad därav**, att polymeriseringsomständigheterna i det första polymeriseringssteget har valts så, att smältindex  $MFR_2$  av den uppstående etenpolymeren är mellan 0,01 - 50 och i andra polymeriseringssteget omständigheterna har  
30 valts så, att smältindex  $MFR_2$  av den uppstående etenpolymerfraktionen är mellan 10 - 2000.
5. Process enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad därav**, att förhål-

landet mellan molekylvikt av etenpolymeren producerad i det första polymeriseringssteget och molekylvikt av slutprodukten avlägsnade det nämnda tredje polymeriseringssteget är mellan 0,25-5.

- 5 6. Process enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad därav**, att reaktionstemperatur i loop-reaktorn (10) av det nämnda första polymeriseringssteget är mellan 20-100 °C, fördelaktigt mellan 40-80 °C och dröjtiden är mellan 10 minuter och 2 timmar.
- 10 7. Process enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad därav**, att som inert kolväte används propan och att i loop-reaktorn (20) av det nämnda andra polymeriseringssteget reaktortryck och reaktortemperatur har valts så, att reaktionsfluid som bildas av inert kolväte, monomer och väte är i överkritisk tillstånd.
- 15 8. Process enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad därav**, att i loop-reaktorn (10) av det första polymeriseringssteget produceras etenpolymer, som har molekylvikten mellan 150.000-600.000 och densiteten mellan 940-970 g/dm<sup>3</sup>, och att i andra polymeriseringsstegets loop-reaktor (20) produceras etenpolymer, som har molekylvikten mellan 5000-50.000 och densiteten mellan 950-980 g/dm<sup>3</sup>.
- 20 9. Process enligt patentkrav 8, **kännetecknad därav**, att i loop-reaktorn av det första polymeriseringssteget produceras etenpolymer, vars molekylvikt är mindre än 400.000.
10. Process enligt något av de patentkraven 1-7, **kännetecknad därav**, att i det första  
25 polymeriseringssteget till loop-reaktorn (10) inmatas C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> alfaolefin som sammonomer en sådan mängd, att den i reaktorn (10) bildade produktens densitet är mellan 910-950 g/dm<sup>3</sup>.
11. Process enligt patentkrav 10, **kännetecknad därav**, att sammonomeren har valts ur gruppen 1-buten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten, 1-okten eller deras blandningar.
- 30 12. Process enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad därav**, att till gasfasreaktorn (40) av det tredje polymeriseringssteget inmatas C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> alfaolefin som sammonomer.

16.10.94 96216

96216

